

# 等离子体表面改性 N 掺杂 TiO<sub>2</sub> 气凝胶的光催化性能研究\*

刘梦磊<sup>1,2</sup>, 徐祖伟<sup>1</sup>, 赵海波<sup>1,2†</sup>

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 华中科技大学中欧清洁与可再生能源学院, 武汉 430074)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶及超临界 CO<sub>2</sub> 干燥合成了 TiO<sub>2</sub> 气凝胶, 采用非平衡态氮气直流等离子体表面改性技术对气凝胶处理得到掺氮 TiO<sub>2</sub> 气凝胶 (N-TiO<sub>2</sub>)。通过 BET、UV-Vis、XRD、SEM、XPS 等技术对样品的微观形貌、晶体结构及含氮量进行分析表征。结果表明, TiO<sub>2</sub> 气凝胶具有远高于 P25 (DEGUSSA 公司生产的商用二氧化钛) 的孔隙率和比表面积。而在等离子体表面改性掺 N 之后, TiO<sub>2</sub> 气凝胶依然能保持较高的孔隙率和比表面积。在甲醇作为牺牲剂的水溶液中分别对 P25、纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶和 N-TiO<sub>2</sub> 气凝胶的光催化性能进行测试。结果表明, 纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶与 P25 的催化效率基本一致, 在高压汞灯作为光源的情况下最高产氢速率可达 0.6 μmol/min。而通过等离子体表面改性掺 N 的 N-TiO<sub>2</sub> 气凝胶产氢速率是 P25 的 1.5 倍, 达到 0.9 μmol/min。

**关键词:** TiO<sub>2</sub> 气凝胶; 超临界干燥; 等离子体表面改性; N 掺杂; 光催化制氢

中图分类号: TK511+4

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.02.002

## A Study on Photocatalytic Water Splitting of Plasma-Induced Nitrogen Doped TiO<sub>2</sub> Aerogels

LIU Meng-lei<sup>1,2</sup>, XU Zu-wei<sup>1</sup>, ZHAO Hai-bo<sup>1,2</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. China-EU Institute for Clean and Renewable Energy, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> aerogels are prepared by sol-gel method and CO<sub>2</sub> supercritical drying, then Nitrogen atom is introduced into TiO<sub>2</sub> lattice by Non-equilibrium nitrogen DC-arc plasma treatment. Consequently, nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> (N-TiO<sub>2</sub>) nanoparticles are prepared in this study. The content of Nitrogen, crystalline phase, surface morphology and pore structure of TiO<sub>2</sub> samples are carefully characterized and analyzed by BET, UV-Vis, XRD, SEM and XPS. The results show that TiO<sub>2</sub> aerogels are with higher surface area and much more holes than P25 (a commercial TiO<sub>2</sub> made by DEGUSSA). And the porosity and surface area of TiO<sub>2</sub> aerogels which treated after Non-equilibrium nitrogen DC-arc plasma treatment are still remain quite high. As for photocatalytic water splitting efficiency, P25, pure TiO<sub>2</sub> aerogels and N-TiO<sub>2</sub> aerogels are tested under high-pressure mercury lamp with the solution of water and methanol. It is observed that the hydrogen production rate of pure TiO<sub>2</sub> aerogels and P25 are nearly the same, reach around 0.6 μmol/min. And the hydrogen production rates of TiO<sub>2</sub> aerogels with N-plasma doping attains 1.5 times higher than the hydrogen production rates of commercial P25.

**Key words:** TiO<sub>2</sub> aerogels; supercritical drying; plasma treatment; N doping; photocatalytic water splitting

## 0 引言

在常见的半导体氧化物光催化材料中, TiO<sub>2</sub> 一直受到广大研究人员的青睐<sup>[1]</sup>。近来有研究表明, 通过在 TiO<sub>2</sub> 中掺杂 C<sup>[2-3]</sup>、N<sup>[4-5]</sup>、B<sup>[6]</sup>和 S<sup>[7-8]</sup>等可有效减小 TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度, 并提高其在可见光区域内的光催化性能。自从 ASAHI 等<sup>[9]</sup>在 2001 年成功通

过阴极溅射法用 N 原子替代了 TiO<sub>2</sub> 中的部分 O 原子, 使 TiO<sub>2</sub> 在可见光区域有了明显光催化活性改善, 之后氮掺杂吸引了大量的学者争相研究。目前掺 N 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备方法有很多, JAGADALE 等<sup>[10]</sup>采用溶胶-凝胶法成功制备了掺 N 的纳米 TiO<sub>2</sub> 材料, 在可见光照射下表现出优异的光催化降解能力。YANG 等<sup>[11]</sup>采用电子束沉降法制备了 N 掺杂纳

\* 收稿日期: 2017-02-23 修订日期: 2017-04-02

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51522603)

† 通信作者: 赵海波, E-mail: hzhao@mail.hust.edu.cn

米  $\text{TiO}_2$  薄膜, 成功将  $\text{TiO}_2$  的光谱吸收从 387 nm 扩大至 500 nm。YAMADA 等<sup>[12]</sup>在 2006 年将  $\text{TiO}_2$  薄膜进行等离子体表面改性处理, 成功将 N 掺入纳米  $\text{TiO}_2$  中, 并在 420 nm 光照条件下取得非常好的光催化活性。但由于等离子体改性一般具有非常高的能量, 容易破坏  $\text{TiO}_2$  现有的晶体结构。因此, SUZUKI 等<sup>[13]</sup>通过非平衡态氮气直流等离子体电弧表面改性技术处理  $\text{TiO}_2$  颗粒, 在保持  $\text{TiO}_2$  颗粒大小和晶形的基础上, 成功获得了掺 N 的纳米  $\text{TiO}_2$ 。

由于  $\text{TiO}_2$  光催化反应是在催化剂表面进行的非均相反应, 比表面积和孔隙率对最终的光催化性能具有较大影响。目前纳米  $\text{TiO}_2$  的形态多为纳米管<sup>[14]</sup>、纳米线<sup>[15]</sup>、纳米带<sup>[16]</sup>、纳米薄膜<sup>[17]</sup>以及气凝胶。气凝胶由于其内部特异的树突结构, 具有相当大的孔隙率和比表面积。本文在  $\text{TiO}_2$  气凝胶制备的基础上, 通过等离子体表面改性技术处理  $\text{TiO}_2$  颗粒, 在保持原  $\text{TiO}_2$  晶体结构、孔隙率和比表面积的基础上成功制备了 N 掺杂的纳米  $\text{TiO}_2$  气凝胶。在以甲醇作为牺牲剂的水溶液中比较研究了 P25、纯  $\text{TiO}_2$  气凝胶以及 N 掺杂  $\text{TiO}_2$  气凝胶的光催化制氢能力。

## 1 实验

### 1.1 制备

#### 1.1.1 $\text{TiO}_2$ 气凝胶制备

气凝胶采用酸催化溶胶-凝胶法, 通过超临界干燥<sup>[18]</sup>制备得到。

(1) 将两个烧杯分别标记为 A 与 B。在 A 烧杯中加入 9 mL 异丙醇、0.5 mL 硝酸和 0.34 mL 去离子水。在 B 烧杯中加入 8.1 mL 异丙醇, 滴加 1.9 mL 钛酸丁酯。磁力搅拌 30 s, 将 A 烧杯中溶液缓慢滴加入 B 烧杯中。实验中的溶剂配比保持为: 钛酸丁酯: 异丙醇: 硝酸: 去离子水=1: 40: 0.18: 8。

(2) 搅拌 30 s 后停止, 在室温下静置 1 min 得到胶体, 继续加入异丙醇保持胶体全部浸没在异丙醇溶液中, 将所得胶体置于 60℃ 保温箱中老化 4 d 后取出, 之后每天 3 次用异丙醇清洗 2 d, 以充分除去胶体中残存水分。

(3) 之后的超临界干燥分三步将胶体转化为气凝胶: ①溶剂置换, 在压强 8 Mpa、温度 37℃、流量 5 kg $\text{CO}_2$ /h 的条件下, 将异丙醇置换为液态  $\text{CO}_2$ ; ②绝热降压至大气压 (0.005 Mpa/min, 37℃);

③自然冷却至室温。

最终得到的气凝胶通过研磨后, 置于管式炉中, 在 600℃ 空气气氛下煅烧 5 h 后得到纯  $\text{TiO}_2$  气凝胶样品。

#### 1.1.2 等离子体表面改性掺 N

将上一步得到的纯  $\text{TiO}_2$  气凝胶样品加入图 1 所示的反应器中, 样品在常压下均匀地与非平衡态氮气直流等离子体电弧接触反应, 从而将 N 掺入  $\text{TiO}_2$  中。反应器整体由 Pyrex<sup>TM</sup> 玻璃组成, 等离子体电弧能量由直流电源 (最大电压为 2500 V, 会有 100 Hz 左右的波动) 提供。

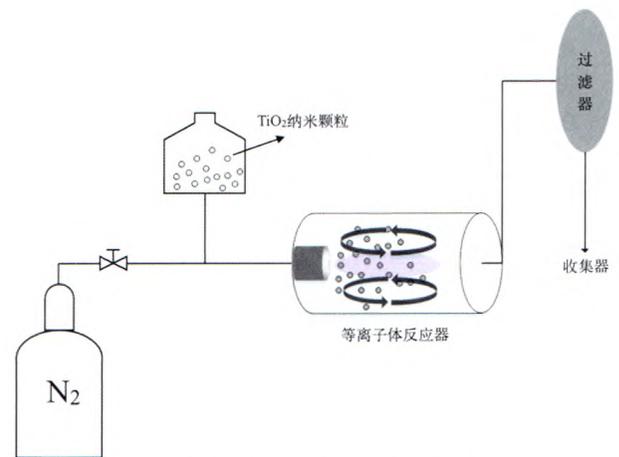


图 1 非平衡态氮气直流电弧等离子体反应器示意图

Fig. 1 The diagram of non-equilibrium nitrogen DC-arc plasma treatment reactor

氮气流速为 0.25 m<sup>3</sup>/h, 每次加入的  $\text{TiO}_2$  气凝胶为 0.5 g, 反应时间为 15 min。

### 1.2 表征

#### 1.2.1 X 射线衍射

晶形结构由型号为 Bruker D8 X 射线衍射仪检测 [ ( $\theta \sim 2\theta$  模式, 铜源 ( $\text{Cu K}\alpha=1.5405 \text{ \AA}$ ), 计量时间为 0.43 s, 步宽为 0.0144°, 范围为 20°~60°) ]。

#### 1.2.2 扫描电子显微镜

采用 ZEISS supra 40 型扫描电子显微镜 (30 kV 电子束) 观察  $\text{TiO}_2$  样品的表面形貌和颗粒大小。

#### 1.2.3 比表面积分析

比表面积分析在 ASAP2020 比表面积与孔径测定仪上进行, 采用等温下 (77 K) 氮吸附 (物理吸附) 法测定固体 (粉状和颗粒状) 的比表面积、孔径以及孔体积。

### 1.2.4 X 射线光电子能谱

XPS 分析在 Thermo Scientific K-Alpha 系统上进行, X 射线为 Al-K $\alpha$  射线, 全谱通能为 200 eV, 元素谱通能为 40 eV. 通过确定样品表面的元素含量, 确定通过等离子体改性之后 TiO<sub>2</sub> 气凝胶中的含 N 量。

### 1.3 光催化实验

光催化实验台架为 JITPUTTI 等<sup>[19]</sup>使用的圆柱形台架, 台架中间放置反应器与光源 (光源为汞灯, Ushio, UM-452, 450 W), 并通过反应器壁上的水冷循环降温, 如图 2 所示。在反应器中加入 0.2 g 的 TiO<sub>2</sub> 光催化剂, 750 mL 水和 85 mL 甲醇 (作为空穴牺牲剂)。超声分散 2 min 后安装在光催化台架上, 反应开始之前要通入 2 h 的氮气以排空反应器中的空气。而后通过在线气相色谱仪, 每 5 min 抽取反应器中部分气体进行氢气含量分析。

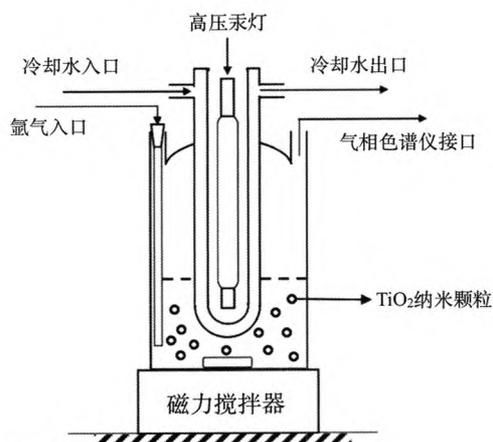


图 2 光催化反应器示意图  
Fig. 2 The diagram of photocatalytic reactor

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 晶相结构分析

图 3 为纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶 (A6T) 和经过等离子体表面改性掺 N 后 TiO<sub>2</sub> 气凝胶 (A6T-N) 的 XRD 谱图 (TiO<sub>2</sub> 气凝胶的命名中, A 代表 Aerogels, 6 代表该气凝胶在 600℃ 空气气氛下煅烧, T 代表 TiO<sub>2</sub>, N 代表掺杂了 N)。从图中可知, 纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶经过 600℃ 空气气氛煅烧后, 峰型清晰尖锐, 表现出了非常好的结晶度。在  $2\theta = 25.4^\circ$  处的 101 晶面锐钛矿特征峰 (峰强度为 7814) 很明显, 在  $\theta = 27.6^\circ$  表现出了典型的 110 晶面金红石特征峰 (峰强度为 1270), 证明通过该方法制备的样品是锐钛矿/金红石的混

合晶形, 而这种混合相有利于提高样品的光催化活性<sup>[20]</sup>。由 A6T-N 的 XRD 图谱可以得出, 经过等离子体改性之后, TiO<sub>2</sub> 气凝胶依然保持着原来的晶相结构, 其晶体构型基本没有发生变化, 金红石/锐钛矿的特征峰强度也基本相近 (金红石峰强度为 1448, 锐钛矿峰强度为 6172)。说明在非平衡态氮气直流等离子体电弧表面改性的过程中, 反应温度较低, 并未显著造成锐钛相向金红石相的转变。

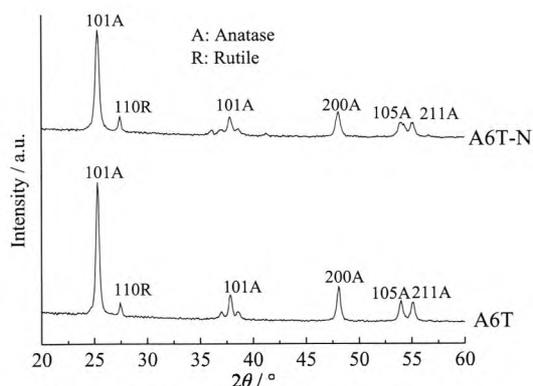


图 3 纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶与掺氮 TiO<sub>2</sub> 气凝胶 XRD 图谱  
Fig. 3 XRD patterns of pure TiO<sub>2</sub> aerogels and N-TiO<sub>2</sub> aerogels

根据文献[21]可知, 基于 XRD 峰强度, 通过式 (1) 可以计算出样品中锐钛矿与金红石相的比例。

$$R(T) = 0.679 \frac{I_R}{I_R + I_A} + 0.312 \left( \frac{I_R}{I_R + I_A} \right)^2 \quad (1)$$

式中,  $R(T)$  为  $T$  温度下样品中金红石的占比,  $I_R$  为 XRD 图中金红石相的峰强度,  $I_A$  为 XRD 图中锐钛矿的峰强度。通过计算可得出样品 A6T 与样品 A6T-N 中锐钛矿与金红石相的比例, 其结果列于表 1。

表 1 P25、纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶及掺氮 TiO<sub>2</sub> 气凝胶 BET 结果及晶相比例

Table 1 BET results and phase ratio of P25, pure TiO<sub>2</sub> aerogels and N-TiO<sub>2</sub> aerogels

样品	金红石 / 锐钛矿	比表面积 / (m <sup>2</sup> /g)	孔隙率 / (cm <sup>3</sup> /g)
P25	2 : 8	51.12	0.23
A6T	1 : 9	73.47	0.53
A6T-N	1.4 : 8.6	69.23	0.47

### 2.2 比表面积分析

如表 1 所示, 通过 BET 的结果分析可以更加直观地看到, 气凝胶的孔隙率是 P25 的 2.5 倍左右, 比表面积也有所增加。而经过等离子体表面改性后气凝胶的孔隙率和比表面积稍有下降, 但相比 P25, A6T-N 的孔隙率依然维持在其 2 倍左右。

### 2.3 表面元素分析

图 4 为纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶 (A6T) 以及掺 N-TiO<sub>2</sub> 气凝胶 (A6T-N) 的 XPS 图谱。通过图谱可以发现, A6T 样品包含有 Ti、O 两种元素 (C 峰为校准峰), 其中 Ti 2p (结合能为 458 eV) 和 O 1s (结合能为 531 eV) 伴随着比较尖锐的光电子峰谱。而在 A6T-N 中, 除了上述 3 种元素, 我们在结合能 396.7 eV 处

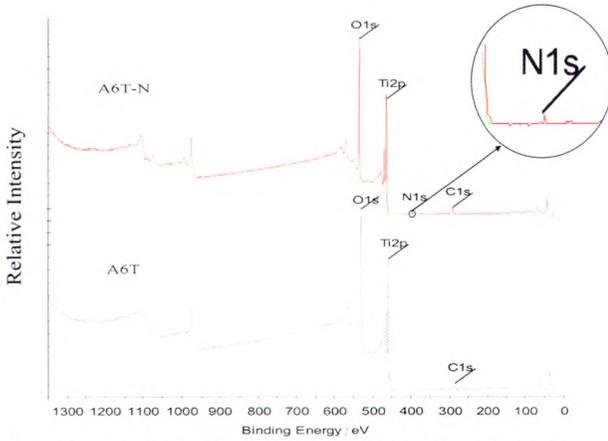


图 4 纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶以及掺氮 TiO<sub>2</sub> 气凝胶的 XPS 图谱  
Fig. 4 XPS results of pure TiO<sub>2</sub> aerogels and N-TiO<sub>2</sub> aerogels

发现了较为微弱的 N 1s 峰谱, 这说明样品中存在少量的 N 元素, 而过高的 N 掺杂量会导致形成更多的电子空穴复合中心, 进而影响光催化的效率。

通过分析 XPS 中各峰的强度, 可以得到样品表面的元素含量情况。如表 2 所示, 说明通过等离子体表面改性可以在纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶中成功掺入 N 原子, N 原子的掺入方式可能是 N 原子取代了部分晶格中的 O 原子。

表 2 纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶与掺氮 TiO<sub>2</sub> 气凝胶表面元素含量  
Table 2 Elements content on the surface of pure TiO<sub>2</sub> aerogels and N-TiO<sub>2</sub> aerogels

样品	Ti / %	O / %	N / %
A6T	30.42	69.58	0.00
A6T-N	29.50	69.59	0.91

### 2.4 微观形貌分析

图 5 为样品的 SEM 图, 由图可以看出, 样品颗粒的平均粒径都在 30 ~ 50 nm 左右, 呈圆球状。通过比较图 5 中的三张图, 可以明显发现, P25 相较于气凝胶结构, 结构较为致密。而图 5b 和 5c 则比前者具有更丰富的孔道, 这说明由于气凝胶在制备过程中粒子的相互团聚较少, 形成的树突结构使得气凝胶具有较大的孔隙率。比较图 5b 和图 5c, 可以发现样品的形貌结构基本相同, 都具有较丰富的孔隙结构。说明通过等离子体表面改性的方法, 在掺入 N 原子的同时, 并不会显著改变样品的形貌。

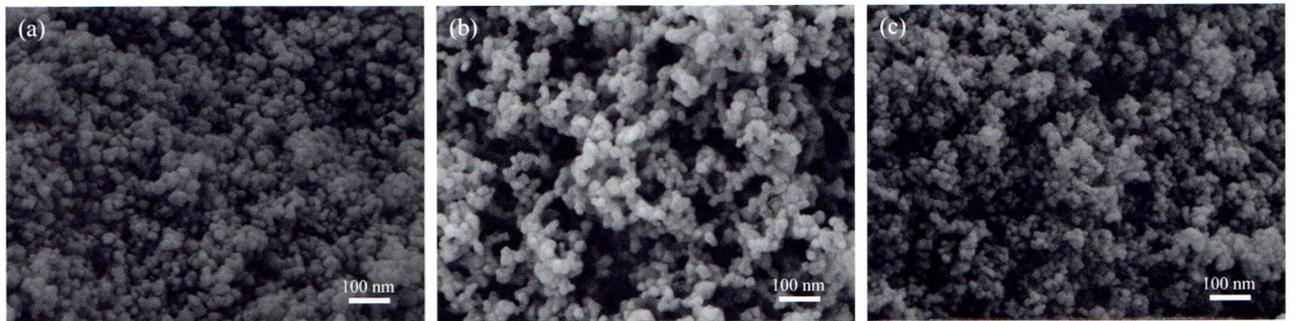


图 5 P25 (a)、A6T (b) 和 A6T-N (c) 样品的 SEM 图  
Fig. 5 SEM images of P25 (a), A6T (b) and A6T-N (c)

### 2.5 紫外-可见光分析

图 6 为 P25、纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶 (A6T) 以及掺 N-TiO<sub>2</sub> 气凝胶 (A6T-N) 的紫外可见漫反射吸收光谱。由图可知, P25 及纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶在可见光区域基本没

有吸收, 而在 200 ~ 400 nm 的紫外光区域具有较高的吸光度。根据线性外推法<sup>[22]</sup>, 可估算 P25 与 A6T 的禁带宽度在 3.16 eV 左右。而经过等离子体表面改性的 A6T-N, 在保持紫外光区域高光吸收度的同时,

在 400 ~ 800 nm 的可见光区域吸光度有了明显的升高, 说明 N 掺杂确实提高了样品对可见光的响应, 可估算出其禁带宽度大概在 3 eV 左右。

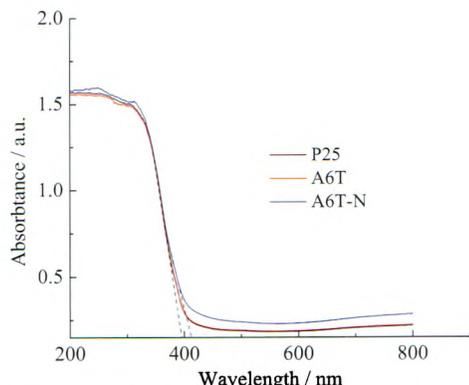


图 6 样品的紫外-可见光漫反射吸收图谱

Fig. 6 The results of UV-Vis analysis for each samples

## 2.6 光催化实验结果分析

将 P25、A6T、A6T-N 三种催化剂分别用于光催化分解水制氢实验, 通过氢气的产生速率比较了不同催化剂的催化性能, 如图 7 所示。在 4 h 之内, A6T-N 的反应速率最快, 可达到 P25 的 1.5 倍左右。

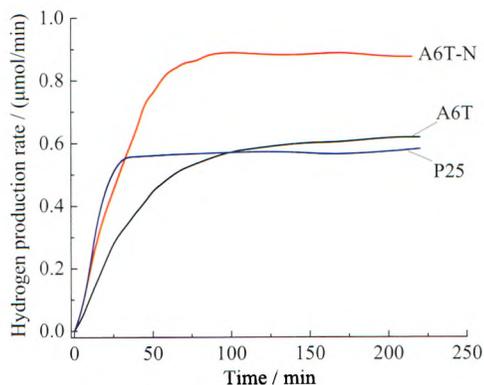


图 7 样品的光催化产氢速率

Fig. 7 The photocatalytic H<sub>2</sub> evolution of each samples

由紫外可见吸收光谱可知, 这主要是由于在 N 掺入之后, 降低了样品的禁带宽度, 从而提高了 TiO<sub>2</sub> 在可见光范围的响应能力。通过比较 3 种样品达到最高产氢速率的时间发现, P25 达到最高氢气产率相较于其他样品更快。因为钛矿与金红石的混晶结构有利于光催化反应<sup>[23]</sup>, 而 P25 中锐钛矿与金红石相 8 : 2 的比例, 有利于加速光生电子空穴对的分离, 从而更好地输运至样品表面与溶液发生反应, 使得光生电子空穴的产生与消耗更快地达到平衡。

在这种情况下无掺杂的 TiO<sub>2</sub> 气凝胶 A6T, 其最高产氢速率稍高于 P25, 这主要归功于气凝胶的大比表面积有利于吸附更多的溶液, 提高催化剂活性接触位与溶液接触的概率。

## 3 结 论

本文采用溶胶-凝胶及超临界 CO<sub>2</sub> 干燥制备了 TiO<sub>2</sub> 气凝胶, 通过等离子体表面改性得到掺氮 TiO<sub>2</sub> 气凝胶。研究了 P25、纯 TiO<sub>2</sub> 气凝胶与掺氮 TiO<sub>2</sub> 气凝胶的光催化分解水制氢性能。由样品的表征结果以及光催化制氢结果可得出以下结论:

(1) 等离子体表面改性可以在 TiO<sub>2</sub> 晶格中掺入 N 原子的同时, 基本维持原有的晶体结构、孔隙率和比表面积。

(2) 通过等离子体表面改性掺 N 可以提高样品在可见光区域的响应度, 从而显著提高 TiO<sub>2</sub> 的光催化性能, 最高产氢速率可达到 P25 的 1.5 倍。

## 致 谢

感谢法国高等矿业大学 (MINES-Paristech) 清洁能源与能源系统中心实验室 (PERSEE) 提供的访学机会、样品制备和表征实验。

## 参考文献:

- [1] 范崇政, 肖建平, 丁延伟. 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备与光催化反应研究进展[J]. 科学通报, 2001, 46(4): 265-273. DOI: 10.3321/j.issn:0023-074X.2001.04.001.
- [2] CHOI Y, UMEBAYASHI T, YOSHIKAWA M. Fabrication and characterization of C-doped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalysts[J]. Journal of materials science, 2004, 39(5): 1837-1839. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000016198.73153.31.
- [3] 田地, 余刚, 张彭义, 等. 碳黑改性二氧化钛对气相中甲苯的光催化降解[J]. 太阳能学报, 2002, 23(1): 66-69. DOI: 10.3321/j.issn:0254-0096.2002.01.014.
- [4] YANG K S, DAI Y, HUANG B B. Study of the nitrogen concentration influence on N-doped TiO<sub>2</sub> anatase from first-principles calculations[J]. The journal of physical chemistry C, 2007, 111(32): 12086-12090. DOI: 10.1021/jp067491f.
- [5] 费贤翔, 熊予莹. 具有可见光活性的纳米掺氮 TiO<sub>2</sub> 制备和表征[J]. 功能材料与器件学报, 2005, 11(2): 223-227.
- [6] IN S, ORLOV A, BERG R, et al. Effective visible light-activated B-doped and B,N-codoped TiO<sub>2</sub> photocatalysts[J]. Journal of the american chemical society, 2007, 129(45): 13790-13791. DOI: 10.1021/ja0749237.
- [7] OHNO T, MITSUI T, MATSUMURA M. Photocatalytic activity of S-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst under visible light[J]. Chemistry letters, 2003, 32(4): 364-365. DOI: 10.1246/cl.2003.364.

- [8] UMEBAYASHI T, YAMAKI T, TANAKA S, et al. Visible light-induced degradation of methylene blue on S-doped TiO<sub>2</sub>[J]. Chemistry letters, 2003, 32(4): 330-331. DOI: 10.1246/cl.2003.330.
- [9] ASAH I R, MORIKAWA T, OHWAKI T, et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides[J]. Science, 2001, 293(5528): 269-271. DOI: 10.1126/science.1061051.
- [10] JAGADALE T C, TAKALE S P, SONAWANE R S, et al. N-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticle based visible light photocatalyst by modified peroxide sol-gel method[J]. The journal of physical chemistry C, 2008, 112(37): 14595-14602. DOI: 10.1021/jp803567f.
- [11] YANG M C, YANG T S, WONG M S. Nitrogen-doped titanium oxide films as visible light photocatalyst by vapor deposition[J]. Thin solid films, 2004, 469-470: 1-5. DOI: 10.1016/j.tsf.2004.06.189.
- [12] YAMADA K, NAKAMURA H, MATSUSHIMA S, et al. Preparation of N-doped TiO<sub>2</sub> particles by plasma surface modification[J]. Comptes rendus chimie, 2006, 9(5/6): 788-793. DOI: 10.1016/j.crci.2005.05.016.
- [13] SUZUKI Y, GONZALEZ-AGUILAR J, TRASNEL N, et al. Non-equilibrium nitrogen DC-arc plasma treatment of TiO<sub>2</sub> nanopowder[J]. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2009, 9(1): 256-260. DOI: 10.1166/jnn.2009.J035.
- [14] PARK J H, KIM S, BARD A J. Novel carbon-doped TiO<sub>2</sub> nanotube arrays with high aspect ratios for efficient solar water splitting[J]. Nano letters, 2006, 6(1): 24-28. DOI: 10.1021/nl051807y.
- [15] WANG G M, WANG H Y, LING Y C, et al. Hydrogen-treated TiO<sub>2</sub> nanowire arrays for photoelectrochemical water splitting[J]. Nano letters, 2011, 11(7): 3026-3033. DOI: 10.1021/nl201766h.
- [16] ZHOU W J, YIN Z Y, DU Y P, et al. Synthesis of few-layer MoS<sub>2</sub> nanosheet-coated TiO<sub>2</sub> nanobelt heterostructures for enhanced photocatalytic activities[J]. Small, 2013, 9(1): 140-147. DOI: 10.1002/small.201201161.
- [17] 余家国, 赵修建, 陈文梅, 等. 太阳光 TiO<sub>2</sub> 多孔纳米薄膜光催化降解有机磷农药的研究[J]. 太阳能学报, 2000, 21(2): 165-170. DOI: 10.3321/j.issn:0254-0096.2000.02.009.
- [18] BISSON A, RIGACCI A, LECOMTE D, et al. Drying of silica gels to obtain aerogels: phenomenology and basic techniques[J]. Drying technology, 2003, 21(4): 593-628. DOI: 10.1081/DRT-120019055.
- [19] JITPUTTI J, PAVASUPREE S, SUZUKI Y, et al. Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous titania prepared by hydrothermal method[J]. Journal of solid state chemistry, 2007, 180(5): 1743-1749. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.03.018.
- [20] ZHANG J, XU Q, FENG Z C, et al. Importance of the relationship between surface phases and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>[J]. Angewandte chemie international edition, 2008, 47(9): 1766-1769. DOI: 10.1002/anie.200704788.
- [21] DEPERO L E, SANGALETTI L, ALLIERI B, et al. Niobium-titanium oxide powders obtained by laser-induced synthesis: microstructure and structure evolution from diffraction data[J]. Journal of materials research, 1998, 13(6): 1644-1649. DOI: 10.1557/JMR.1998.0226.
- [22] HIGASHIMOTO S, USHIRODA Y, AZUMA M. Electrochemically assisted photocatalysis of hybrid WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> films: effect of the WO<sub>3</sub> structures on charge separation behavior[J]. Topics in catalysis, 2008, 47(3/4): 148-154. DOI: 10.1007/s11244-007-9026-3.
- [23] SU R, BECHSTEIN R, SØ L, et al. How the anatase-to-rutile ratio influences the photoreactivity of TiO<sub>2</sub>[J]. The journal of physical chemistry C, 2011, 115(49): 24287-24292. DOI: 10.1021/jp2086768.

#### 作者简介:

刘梦磊 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事半导体材料光催化制氢研究。

徐祖伟 (1986-), 男, 博士后, 主要从事火焰合成纳米材料等研究。

赵海波 (1977-), 男, 博士, 教授, 主要从事气相制备纳米颗粒等方面的研究。